



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

VETYPOLTTOKENNOMALLIN SIMULOINTI

Toni Pyhtilä

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2020

TIIVISTELMÄ

Vetypolttokennomallin simulointi

Toni Pyhtilä

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 23 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: Markku Ohenoja

Tässä työssä tarkastellaan aluksi kirjallisuusosassa vetypolttokennoja yleisesti ja tarkemmin PEMFC tyypisiä vetypolttokennoja ja niiden toiminnan simulointia. Työn kokeellisessa osassa tarkoituksena oli selvittää malli- ja mittausvirheiden vaikutusta PEMFC tyyppisten polttokennojen simulointituloksiin. Työssä tehdyt simuloinnit suoritettiin Matlab – ohjelmistolla laaditun simulointimallin pohjalta käyttämällä eri tutkimusaineistoista otettuja lähtötietoja, kuten data-arvoja ja malliparametrien arvoja. Johtopäätöksenä kirjallisuus tutkimuksesta voidaan sanoa PEMFC polttokennojen olevan todennäköinen tulevaisuuden energianlähde. Saatujen simulointitulosten mukaan eri malliparametri- ja datayhdistelmät tuottavat hyvin erilaisia tuloksia. Sen sijaan yleisimmät yhtälö- ja pyöristys- virheet mallinnuksessa eivät ole merkittäviä lopputuloksen kannalta.

Asiasanat: vetypolttokenno, PEMFC, mallinnus, simulointi

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	3
2 Yleisesti polttokennojen toiminnasta	5
2.1 Vetypolttokenno tyypit.....	6
2.1.1 Sulakarbonaattikenno (MCFC)	6
2.1.2 Fosforihappokenno (PAFC)	7
2.1.3 Alkalipolttokenno (AFC)	7
2.1.4 Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)	8
2.2 Polttokennojärjestelmän mallintaminen yleisesti (PEMFC).....	9
3 Polttokennon mallintaminen (PEMFC)	12
3.1 Parametrien määrittäminen puoliempiiriselle mallille	12
3.2 Matlab malli	13
4 Simulointi.....	16
4.1 Käytetty data	16
4.2 Simulointitulokset	16
4.2.1 Tapaus 1	17
4.2.2 Tapaus 2	18
4.2.3 Tapaus 3	19
4.3 Pohdintaa simulointituloksista	20
5 Yhteenveto	21
LÄHDELUETTELO.....	22

1 JOHDANTO

Polttokennojen kehitystä on edistänyt etenkin jatkuva energiankulutuksen kasvu ja samaan aikaan kuitenkin nouseva huoli energiantuotannon päästöistä ja ilmastomuutoksen etenemisestä. Polttokennoteknologia on jo näyttänyt olevansa potentiaalinen ja hyvä energianlähde stationaarisiiin laitoksiin ja laitteisiin. Jatkuva kehitys on todennäköisesti johtamassa siihen, että pian polttokennot yleistyvät myös liikkuvien laitteiden ja järjestelmien energianlähteinä. (Rath ym. 2019)

Tämänhetkisessä maailmassa ihmiset ovat täydellisen riippuvaisia erilaisista kannettavista sähkölaitteista jokapäiväisessä elämässään sekä yksityiselämässä, että työelämässä. Polttokennoja on suunniteltu käytettäväksi laajasti erilaisissa käyttökohteissa kuljetus-, sotilas- ja siviili kohteissa. Kuljetuksessa pääkohteet ovat olleet autot, junat ja lentokoneet. Siviilikohteissa polttokennoja on suunniteltu käytettäväksi erilaisissa kannettavissa laitteissa kuten tietokoneissa (Rath ym. 2019).

Polttokennot tarjoavat vaihtoehdon akuille ja polttokennoissa onkin useita hyviä puolia kuten (1) pitkä elinikä, (2) matala toimintalämpötila, (3) hyvä hyötysuhde, (4) huomattavasti suurempi (70–80 kertainen) energiamäärä painokiloa kohden (energiatiheys) verrattuna litiumioniakkuun, (5) lataaminen on tarpeetonta (pelkkä polttoaineyksikön vaihto riittää), (6) ei niin sanottua muistiefektiä, (7) ei haitallisia päästöjä ja siten akkuja matalampi elinkaarikuormitus. Polttokennojen käytön yleistymisen suurimmat esteet ovat jo pitkään olleet kunnollisten vedyn varastointijärjestelmien puuttuminen, vedyn suhteellisen alhainen tuotanto ja jakelujärjestelmien puuttuminen (Rath ym. 2019).

Protoninvaihtopolttokennot, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ovat tällä hetkellä lupaavin polttokennotyyppi ja kyseistä tyyppiä tutkitaankin laajasti tällä hetkellä. Yhtenä osana tutkimusta on kennojen mallintaminen, mitä tehdään kennojen toiminnan parantamiseksi. Esimerkiksi PEMFC kennoja voidaan mallintaa koko järjestelmän kannalta tai sitten itse kenno-osan sähkökemiallisten ilmiöiden kannalta. Tässä työssä keskitytään mallinnukseen jälkimmäisessä tapauksessa, mutta käydään yleisesti myös koko järjestelmän mallinnus läpi.

Vetypolttokennojen simuloinnille on kehitetty useita erilaisia malleja eri tarpeisiin ja tämän vuoksi simulointidataa sekä malliparametreja on saatavissa kirjallisuudesta laajasti. Tässä työssä on tarkoituksena selvittää lukijalla aluksi vetypolttokennojen toiminnan perusteet kirjallisuuslähteiden ja artikkelien pohjalta. Työn kokeellisessa osassa on tarkoituksena käsitellä PEMFC kennojen sähkökemiallisten mallien simulointiin käytettävien datasettien ja malliparametrien herkkyyttä simuloinnin tuloksiin ja siten tulosten vertailun oikeellisuutta. Kokeellinen osa perustuu Matlab:ssa laadittuihin PEMFC malleihin ja kirjallisuudesta saatuihin dataan ja malliparametreihin.

2 YLEISESTI POLTTOKENNOJEN TOIMINNASTA

Tyypillisesti polttokenno toimii niin, että polttoainetta syötetään kennon anodipuolelle ja hapetinta kennon katodipuolelle omia syöttölinjojansa pitkin. Polttokennon puolien välissä on yleensä elektrolyyttien erotin, joka pitää polttoaineen ja hapettimen omalla puolella kennoa. (Rath ym. 2019) Polttokennot muuttavat siis polttoaineen ja hapettimen välisen kemiallisen potentiaalin sähkökemiallisen reaktion kautta sähköksi.

Polttokennoja on useita eri tyyppejä ja ne voidaan luokitella mm. polttoaineen tai elektrolyytin perusteella. Tässä työssä keskitytään vetykaasua käyttäviin polttokennotyyppeihin. Muita yleisiä tyyppejä ovat esimerkiksi metanolia hyödyntävät polttokennot ja kiinteäoksidipolttokennot. Vetypolttokennotyyppejä ovat protoninvaihtopolttokenno (PEMFC), alkalipolttokennot, fosforihappopolttokennot ja sulakarbonaattipolttokennot. Pääasiallisesti työssä käydään läpi PEMFC kenno ja tähän polttokennotyyppiin liittyvää simulointia ja mallintamista.

Yleisesti ottaen kaikkien polttokenno tyyppien hyötysuhde on erittäin korkea ainakin verrattaessa yleisesti käytettyihin polttomootoreihin. Vetypolttokennojen hyötysuhteen voi karkeasti laskea seuraavan kaavan avulla (Seo ym. 2019)

$$N = E_{in}/E_{fuel} \quad (1)$$

missä N on polttokennon hyötysuhde, E_{in} on polttokennon tuottama energia ja E_{fuel} on polttoaineen sisältämä kemiallinen energia. Polttokennojen hyötysuhde vaihtelee sähköksi tuotetun energian osalta yleensä noin 50 – 60 % välillä. Kuitenkin monesti kennon tuottama hukkalämpö voidaan hyödyntää, jolloin hyötysuhde saadaan nousemaan jopa 80 – 90 %, mikä on äärimmäisen hyvä hyötysuhde. Tämän työn kannalta merkittävimmän polttokennotyyppin eli PMFC polttokennon hyötysuhde on 50 – 60 % ilman hukkalämmön hyödynnystä.

2.1 Vetypolttokenno tyypit

2.1.1 Sulakarbonaattikeno (MCFC)

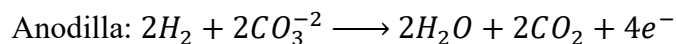
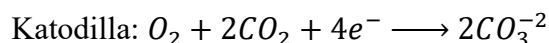
Sulakarbonaattipolttokennoja (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) käytetään ja suunnitellaan lähinnä suuriksi yksilöiksi, jotka yleensä ovat paikallaan pysyviä tai vastaavasti kulkevat suuren koneen mukana antaen virtaa koneen tai laitteen käyttöön.

Potentiaalisesti sulakarbonaatti kenno pystyy tuottamaan 1,299 V jännitteen Gibbsin vapaan energia yhtälön avulla laskettuna. Todellisuudessa saavutettava jännite jää kuitenkin aina alle yhteen volttiin johtuen jännitehäviöistä (Haghghi ym. 2019). Polttokennot kytketään käytännössä aina sarjaan, jotta saavutettaisiin riittävän suuri jännite kulloinkin kyseessä olevan laitteen tai koneen käyttöön.

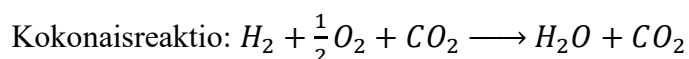
Sulakarbonaattikennojen toimintalämpötila on polttokennojen toimintalämpöjen korkeammasta päästä. Niiden toiminta lämpö voi olla jopa 700 Celsius astetta (Haghghi ym. 2019).

Rakenteeltaan kenno koostuu tyypillisesti kahdesta elektrodista eli anodista ja katodista, joiden välissä on elektrolyytti.

Tapahtuvat kemialliset reaktiot MCFC polttokennossa ovat (Haghghi ym. 2019):



Yhdistettäessä nämä elektrodeilla tapahtuvat reaktiot saadaan MCFC kennon kokonaisreaktioksi:



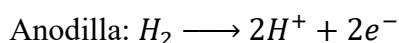
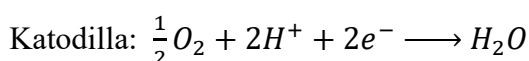
2.1.2 Fosforihappokenno (PAFC)

Fosforihappokennoja (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) käytetään yleensä lähinnä suurissa koneissa tai sitten paikallaan olevina voimaloina. Fosforihappokennoja ei todennäköisesti tulla näkemään tulevaisuudessa pienten laitteiden energian lähteenä. Fosforihappokennoja voidaan käyttää myös lämmöntuotannossa, jolloin pääosa kennoon syötetystä kemiallisesta potentiaalienergiasta muutetaan lämmöksi. Fosforihappopolttokennot kytketään käytännössä aina sarjaan, jotta saavutettaisiin riittävän suuri jännite kulloinkin kyseessä olevan laitteen tai koneen käyttöön.

Rakenteeltaan fosforihappokennot koostuvat kahdesta elektrodista, joiden välissä on fosforihappoa välittäjä aineena. Katodi ja anodi on valmistettu yleensä huokoisesta hiilestä. Elektrodit on päällystetty sopivalla katalyytillä, yleensä platinalla (Ganguly ym. 2012).

Kenno toimii niin, että katodille syötetään happi kaasua ja anodille vetykaasua. Anodilla vety ionisoituu ja siirtyy sitten katodille reagoimaan hapen kanssa vedeksi. Reaktiossa vapautuvasta energiasta suurin osa muuttuu sähköksi ja loput lämmöksi (Ganguly ym. 2012).

Tapahtuvat kemialliset reaktiot polttokennossa ovat (Ganguly ym. 2012):



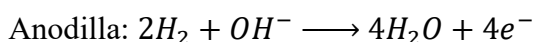
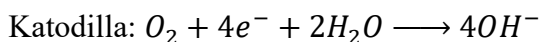
2.1.3 Alkalipolttokenno (AFC)

Alkalipolttokennoa (Alkaline Fuel Cell, AFC) on kehitetty vuodesta 1902 asti ja sen kehityksen huippuvuodet olivat Apollo-lentojen aikaan, jolloin alkalipolttokennoja käytettiin sähköön tuottamiseksi avaruudessa. Tällä hetkellä alkalipolttokenno tarjoaa erittäin korkean hyötysuhteen ja käytännössä parhaan hyötysuhteen polttokennot ovat alkalipolttokennoja (Saebea ym. 2019).

Alkalipolttokennossa on nestemäinen elektrolyytti, yleensä KOH-liuos (Saebea ym. 2019). Alkalipolttokennossa niin kuin muissakin polttokennoissa on kaksi elektrodia anodi ja katodi.

Katodille syötetään happea ja anodille syötetään vetykaasua. Katodilla muodostuu OH – molekyyli, joka hakeutuu anodille, jossa se hapettuu vedeksi ja poistuu kennosta. Reaktiossa vapautuvasta energiasta suurin osa muutetaan sähköenergiaksi ja osa muuttuu myös lämmöksi (saebea ym. 2019).

Tapahtuvat kemialliset reaktiot polttokennossa ovat (Saebea ym. 2019):

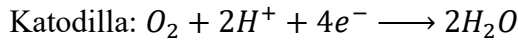
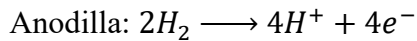


2.1.4 Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)

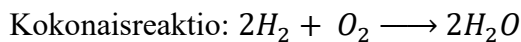
Protoninvaihtopolttokennot ovat tällä hetkellä kaikkein lupaavin polttokenno tyyppi korvaamaan muita energian lähteitä, kuten polttomoottoreita ja akkuja. H₂/O₂ kennot ovat tehokkain vaihtoehto muuttamaan kemiallista energiaa sähköenergiaksi, koska niistä saatava jännite on noin 1,15 V ja teoreettinen maksimi on 1,23 V. PEMFC polttokennot ovat tällä hetkellä myös kysytyin ja käytetyin vetypolttokenno tekniikka. On turvallista sanoa, että PEMFC on lähitulevaisuudessa valmis palvelemaan globaalien energia markkinoiden tarpeita. Edellyttäen vedyn valmistus- ja jakeluinfra saadaan kuntoon ja toimivaksi. (Rath ym. 2019). Pääsyyt protoninvaihtokalvopolttokennojen suosion kasvulle on niiden matala toimintalämpötila, päästöttömyys (vain vettä syntyy reaktiossa), matala toiminta paine ja korkea hyötysuhde (Ohenoja ja Leiviskä 2010).

Tyypillisesti protoninvaihtopolttokenno systeemi koostuu kaasunsyöttöjärjestelmästä, kostutusjärjestelmästä ja kennon hallintajärjestelmästä, joka kontrolloi kennon eri toimintoja kuten syöttöjä. (Yang ym. 2019). PEMFC polttokennossa H₂ kaasu virtaa anodille, jossa se diffusoituu kaasun diffuusiokerrokseen ja metallikatalyytin avulla hapettuu, mistä seuraa elektronien vapautuminen. Syntynyt H⁺ protoni menee protoninvaihtokalvon läpi ja reagoi hapen kanssa. Happea syötetään kaasuna O₂ muodossa katodille, jossa muodostuu vettä (Rath ym. 2019).

Kennon kemialliset reaktiot ovat (Rath ym. 2019):



Yhdistettäessä nämä reaktiot saadaan PEMFC kennon kokonais-reaktioksi:



Polttoaineen ja hapettimen reagoidessa polttokennossa syntyy sähkö ja lämpöä. Syntyvä lämpö nostaa polttokennon lämpötilaa ja näin haittaa sen toimintaa. Lämmönhallinta onkin yksi tärkeä kysymys, jotta polttokennot voisivat yleistyä lisää. Polttokennojärjestelmässä tapahtuva liika jäähdytys tai liian vähäinen jäädytys on ongelma. Liian vähäinen jäähdytys johtaa elektrolyytin kuivumiseen, kun taas liika jäähdytys johtaa liialliseen vesihöyryn kondensatioon ja elektrodien tulvimiseen. Kummatkin tapaukset johtavat jännitehäviöihin (Seo ym. 2019). Yleisesti ottaen paras toiminta lämpötila on noin 60 celsius astetta (Yang ym. 2019).

2.2 Polttokennojärjestelmän mallintaminen yleisesti (PEMFC)

Normaalisti PEMFC polttokenno järjestelmä koostuu itse kennoyksiköstä, kaasunkäsittelyjärjestelmistä, kosteusjärjestelmistä ja lämmönhallintajärjestelmästä. Näiden kaikkien on toimittava yhdessä oikein kennon operoimiseksi optimaalisissa olosuhteissa. Mallintamisessa yleisesti ottaen oletetaan (Yang ym. 2019):

1. Reagoivat kaasut jakautuvat tasaisesti.
2. Kaasuja pidetään ideaalikaasuina.
3. Massan siirto tapahtuu diffuusion avulla huokoisilla pinnoilla.
4. Sähkökemiallisesti tuotetun veden oletetaan olevan kalvovettä ja muuttuvan vaihemuutoksien kautta.

5. Homogeeninen sumuvirtaus virtauskanavissa.

6. Jäähdytysnesteen oletetaan virtaavan tasaisesti.

PEMFC -järjestelmän mallintamiseksi tarvitaan useita osamalleja. Tavallisesti nämä osamallit ovat, (1) kennostomalli (2) kalvojenkostutin malli, (3) sähkökemiallinen vetypumppumalli, (4) keskipakokompressorin malli, ja (5) jäähdytinmalli. Lisäksi tarvitaan olosuhteille suunnittelu- ja raja-arvot (Yang ym. 2019).

PEMFC kennostomallissa mallinnetaan kenno-osan sähkökemiallista toimintaa erilaisten yhtälöiden avulla. Yksittäisen kennon termodynaamisen potentiaalin laskentaan käytetään tavallisesti Nernstin yhtälöä. Häviöiden laskemiseen on useita yhtälöitä, joissa mallinnetaan lämpötilaa, vedenkulkeutumista, konsentraatioita ja nopeuksia sekä muita kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Lähtöjännite lasketaan ioni- ja elektrodisten konsentraatioiden sijasta tavallisesti Tafel -yhtälöiden perusteella, koska se on helpompaa ja yksityiskohtaisten häviöiden laskenta yhtälöt on huomioitu niissä (Yang ym. 2019).

Kalvojenkostutin mallissa lasketaan veden määrä kummallakin puolella kalvoa, vesihöyryn konsentraatio ja kanavien ja kalvon lämpötilat (Yang ym. 2019).

Keskipakoilmakompressorin mallissa mallinnetaan keskipakokompressorin toimintaa, koska yleensä PEMFC systeemeissä käytetään sitä ilman tai hapen syöttämiseen johtuen sen hyvästä hyötysuhteesta. Malli sisältää kaksi osaa, mitkä ovat itse kompressorin malli ja kompressorin moottorin malli. Kompressorin malli riippuu paljon kompressorin valmistajan antamista tiedoista. Kompressorin on PID säädetty, jotta se saadaan toimimaan tasapainotilassa ja muutostilassa (Yang ym. 2019).

Jäähdytinmallissa mallinnetaan systeemin jäähdyttimen toimintaa, mikä riippuu valitun jäähdyttimen tyypistä ja valituista putkistoista. Kokonaisjäähdytysvakio koostuu kolmesta osasta eli lämmönsiirtymisestä jäähdytysnesteestä putkeen, putken sisäisestä lämmönsiirrosta ja lämmönsiirrosta putkesta ilmaan. Vastaavasti saadaan myös kokonaislämmön siirtymä, kun mitataan ilmaan siirtyvän lämmön määrä. Raja- ja alkuperäisten olosuhteiden avulla määritetään koko polttokennosysteemin toiminta-alue

ja vakiot, mitkä riippuvat kyseisen systeemin ja kyseisen alueen olosuhteista (Yang ym. 2019).

Kaikki osamalleja tarvitaan jos halutaan mallintaa kokonaisen PEMFC järjestelmän toimintaa. Mallintamisen jälkeen on tärkeää varmistaa mallin todellinen toimivuus. Malli voidaan validoida vertaamalla mallin antamia arvoja todelliseen kokeelliseen dataan. Mallintamisen toimivuuden tarkistus on kuitenkin usein haastavaa etenkin koko systeemin osalta johtuen siitä, ettei kirjallisuudessa ole kuin muutamia kokeellisia arvoja käytössä, missä on kerätty toiminta dataa oikeasta PEMFC järjestelmästä. Tästä syystä yleensä vain osamallien vertaaminen kokeellisen datan arvoihin on mahdollista. (Yang ym. 2019).

3 POLTTOKENNON MALLINTAMINEN (PEMFC)

PEMFC polttokennojen sähkökemiallisen tasapainotilan mallintamisen tavoitteena on tehdä suunnittelusta ja polttokennojen testauksesta helpompaa. Mallintamiseen on käytössä kaksi päätapaa; empiirinen ja mekanistinen. Empiirisiin tai puoliempiirisiin yhtälöihin perustuvat mallinnustavat vaativat yhtälöiden parametrien muuttamisen jokaiselle polttokenno systeemille erikseen. Käytännössä kyseisessä tavassa parametrit säädetään aina tasapainotilassa mitattujen arvojen mukaan. Siten empiirisessä ja puoliempiirisissä mallinnustavoissa tärkein kohta liittyy parametrien määrittämiseen. Toinen käytetty mallinnus tapa on mekaanisten mallinnus, jossa pyritään mallintamaan polttokennoa lämpötilan, massanliikkeen ja kemiallisten ilmiöiden perusteella. (Ohenoja ja Leiviskä 2010)

3.1 Parametrien määrittäminen puoliempiiriselle mallille

Laskennallisia menetelmiä, kuten geneettisiä algoritmeja, voidaan käyttää parempien malliparametrien löytämiseksi laadituille malleille. Kyseinen tapa perustuu luonnollisen evoluution jäljittelemiseen. Alussa ohjelmaan valitaan raja-arvot, joiden välistä muodostetaan niin sanottuja kromosomeja. Kromosomit sisältävät parametrit, jotka halutaan optimoida. Käytännössä jokaisella evoluutiokierroksella parhaiten suoriutuneet kromosomit lisääntyvät eniten ja huonoiten vähiten tai eivät ollenkaan, mikä johtaa kohti parempia arvoja mutta ei välttämättä kuitenkaan parhaisiin mahdollisiin tuloksiin. On kaksi päätapaa, jolla ohjelma määrittää parhaat kromosomit. Ensimmäinen on rulettitapa, jossa parempi kromosomi saa suuremman osan rulettipyörästä ja paremmuuden määrittää suoriutuminen halutusta simuloinnista. Toinen tapa on turnaustapa. Siinä sattuman varaisesti valitut kromosomit osallistuvat simulaatioon ja parhaiten suoriutuneet lisääntyvät. Tutkimuksien mukaan geneettisyyden algoritmien molempien tyypit antavat hyvät ja samankaltaiset arvot parametreille. (Ohenoja ja Leiviskä 2010).

Parametreille asetettu etsintäalue simuloinnissa vaikuttaa merkittävästi tulokseen. Parametrien sallitut arvot tulisivat olla lähtökohtaisesti laajalla mutta järkevällä alueella. Laajalla parametri alueella saavutetaan paremmat lopputulokset. Liian pienellä lähtöalueella ei välttämättä löydy optimaalisia arvoja. Parametrien järkevyys tulee

kuitenkin huomioda sillä yhtälöt voivat antaa liian suurella alueella tuloksia, joiden toteutuminen reaali maailmassa on mahdotonta (Ohenoja ja Leiviskä 2010).

3.2 Matlab malli

PEMFC kennoa mallinnetaan tässä työssä Nernstin yhtälön pohjalta (yhtälö 2), johon on lisätty häviötermi konsentraatioylijotentiaalille. Yhtälön pohjalta lasketaan termodynaaminen potentiaali ottaen huomioon myös häviötermit.

$$V = E_0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2)$$

Kyseisessä yhtälössä E_0 on termodynaaminen potentiaali ja muu termit ovat eri häviötermejä. katodin ja anodin virtausrajoituksista johtuva häviö on yhdistetty termiksi (η_{act}). ja Ohminen ylijotentiaali jännite (η_{ohm}) kuvaa kennon sisäisten resistiivisten häviöiden aiheuttamia häviöitä, jotka tapahtuvat elektrodeissa ja elektrolyytissä ja konsentraatioylijotentiaali (η_{conc}) kuvaa häviöitä, jotka johtuvat reaktanttien nopeammasta käytöstä kuin niitä on mahdollista syöttää kennoon. Tarkemmat selitykset termien laskemiseen löytyy lähteestä (Mo ym. 2006) ja häviötermit on esitetty myös Kuvassa 1 näkyvässä koodissa.

Kyseisen yhtälön pohjalta on aiemmin tehty Matlab -malli, jolle syötetään käytettävä data ja malliparametrit. Malli palauttaa polarisaatiokäyrät kuvaajien ja vektorien muodossa. Työssä käytetty Matlab -koodi koostui useasta eri funktiosta, jotka tässä työssä on yhdistetty kahdeksi osaksi. Toista funktiota käytetään mallin vakioiden määrittelyyn ja toisessa itse simulointi tapahtuu. Funktio palauttaa myös mallin tuottaman lähtöjännitteen ja kokeellisen lähtöjännitteiden välisen neliövirheen summan eli SSE:n (Sum of Squared Errors), jonka avulla voidaan arvioida mallin suorituskykyä. Tulos on riippuvainen funktioon syötetyistä seitsemästä parametrilla *ksii1*, *ksii2*, *ksii3*, *ksii4*, *b*, *lambda*, *Rc* ja käytetystä datasta. SSE on siis yhteenlaskettujen neliöllisten virheiden summa kennon lähtöjännitteen mallin ja todellisen kennon jännitteen välillä.

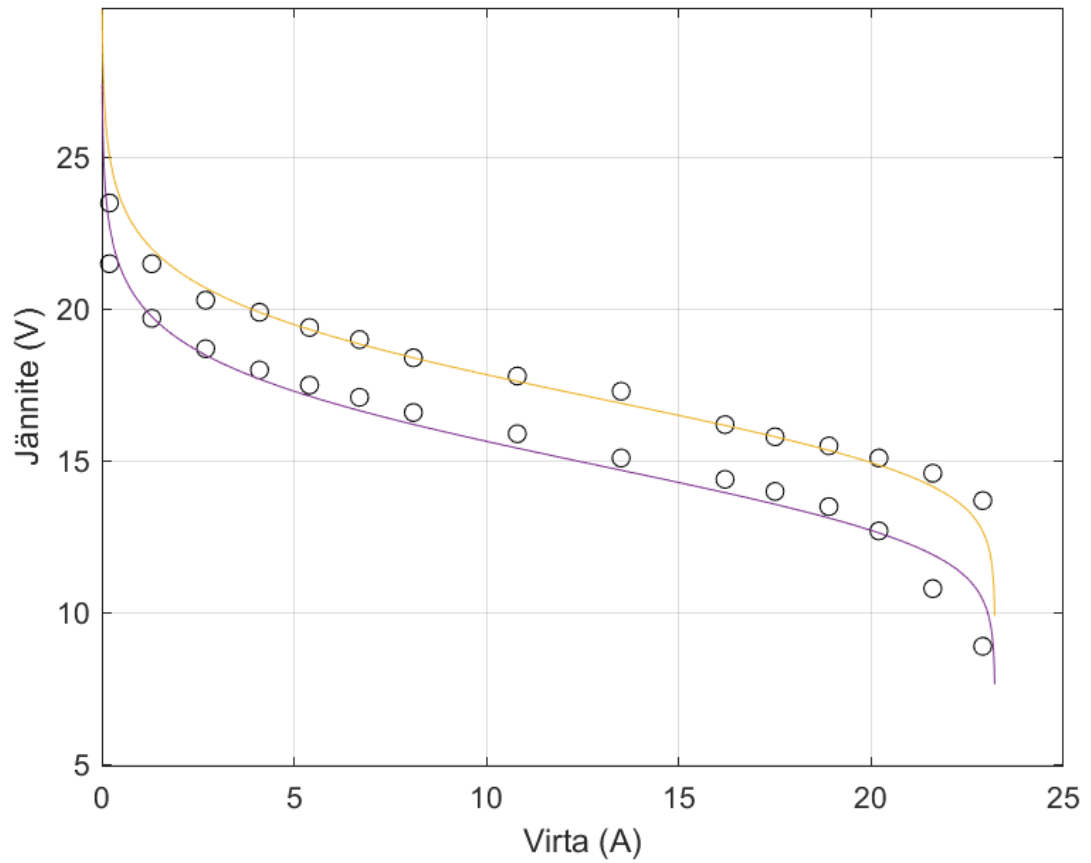
```

1      % Yhtälö (11 ja 12) (Mo et al 2006)
2 -    Rm=(1/A).*(181.6.*(1+0.03.*i_den+0.062.*(T/303)^2.*i_den.^2.5)./...
3      ((lambda-0.634-3.*i_den).*exp(4.18*(T-303)/T)));
4      % Yhtälö (4) (Mo et al 2006)
5 -    Psat=-2.18+0.0295.*(T-273.15)-9.18e-5.*(T-273.15).^2+1.44e-7.*...
6      (T-273.15).^3;
7 -    Psat=10.^(Psat);
8      % Yhtälö (5) (Mo et al 2006)
9 -    Po=(Pc-Psat)./(1+3.7619.*exp(0.291.*i_den./T^0.832));
10     % Yhtälö (7) (Mo et al 2006)
11 -    Ph=0.5*Psat.*(((Psat./Pa).*exp(1.635.*i_den./T^1.334)).^-1-1);
12     % Yhtälö (9) (Mo et al 2006)
13 -    Co=Po./(5.08e6*exp(-498/T));
14     % Yhtälö (8) (Mo et al 2006)
15 -    Enernst=1.229-0.85e-3*(T-298.15)+4.3085e-5*T*log(Ph.*Po.^0.5);
16     % Yhtälö (10) (Mo et al 2006)
17 -    Vact=-(ksiil+ksii2*T+ksii3*T.*log(I)+ksii4*T*log(Co));
18     % Yhtälö (13) (Mo et al 2006)
19 -    Vohm=I.*(Rm+Rc);
20     % Yhtälö (14) (Mo et al 2006)
21 -    Vcon=-B*log(1-I./imax);
22     % Yhtälö (15) (Mo et al 2006)
23 -    V=N.*(Enernst-Vact-Vohm-Vcon);

```

Kuva 1. Malliyhtälöt esitettynä Matlab-koodina.

Työssä käytetty Matlab -koodi tuottaa myös polarisaatiokäyrien kuvaajat, joista yksi on annettu esimerkiksi Kuvassa 2. Kuvista voidaan tulkita kennon käyttäytymistä tietyillä arvoilla. Polarisaatiokuvaaja esittää jännitteen virran funktiona.



Kuva 2 polarisaatiokuvaaja. Kuvassa viivat kuvaavat simuloinnin tuloksia. Mitatut koepisteet on kuvattu ympyröillä kuvassa.

4 SIMULOINTI

Tässä työssä simuloidaan PEMFC polttokennon mallia kolmessa eri tapauksessa: (1) Simuloidaan mallia artikkelin (Ohenoja ym. 2018) datan arvoilla mutta malliparametrien arvoja vaihdetaan eri artikkelien arvoihin. (2) Simuloidaan polttokennomallia artikkelin (Ohenoja & Leiviskä 2010) malliparametrien arvoilla mutta datan arvot otetaan eri kirjallisuuslähteistä. (3) Simuloidaan polttokenno mallin herkkyyttä tyypillisten pyöristysvirheiden ja yhtälöiden virheiden suhteen. Kaikissa simulointi tapauksissa käytetyt parametrit on taulukoitu ja tulokset on esitetty taulukoissa.

4.1 Käytetty data

Tässä työssä käytetty PEMFC polttokennon kokeellinen data edustaa kahta eri tulkintaa alkuperäisestä 250W:n kennon kokeellisesta datasta, joka on visuaalisesti esitetty lähteessä (MO ym. 2006). Nämä kaksi numeerista tulkintaa löytyvät viitteistä (Ohenoja ym., 2018) sekä (Xu ym. 2019) ja ne ovat tässä työssä nimetty 'Datasetti 1' ja 'Datasetti 2'. Datalähteissä esiintyvät eroavaisuudet johtuvat erilaisista tulkinnoista ja virheistä, kun alkuperäinen visuaalinen data on käännetty numeeriseen muotoon. Kyseinen kokeellinen data koostuu neljästä polarisaatiokäyrästä. Jokainen käyrä sisältää viisitoista visuaalisesta lähteestä luettua pistettä. Käyrien välillä erona ovat operointiolosuhteet (lämpötila ja paine). Tästä johtuen käyrät ovat erimuotoisia. Mallin tulisi pystyä kuvaamaan kennon toimintaa eri olosuhteissa, minkä takia käyriä on useita simuloinneissa ja ne ovat eri toiminta-alueille.

4.2 Simulointitulokset

Taulukossa 1, 2 ja 3 esitetyt simulointitulokset kuvaavat kaikkien neljän polarisaatiokäyrän yhteenlaskettua neliöllistä virhettä (SSE). Lisäksi taulukoissa 1 ja 2 on esitetty suhteellinen virhe tässä työssä lasketun ja kirjallisuusviitteessä esitetyn SSE:n välille sekä taulukossa 3 virheellisen ja virheettömän mallin välille.

4.2.1 Tapaus 1

Ensimmäisen tapauksen tarkoituksena oli tarkastella mallin herkkyyttä, kun datasetti pysyy samana, mutta vaihdetaan malliparametreja kirjallisuudessa esitettyjen optimaalisten ratkaisujen mukaisesti. Taulukossa 1 on esitetty käytetyt parametrit, lähteessä ilmoitettu SSE:n arvo, simuloinnista saatu SSE:n arvo ja prosentuaalinen ero lähteen arvon ja simuloidun arvon välillä. Malliparametrit on otettu viitteistä (Ohenoja ja Leiviskä, 2010) ja (Xu ym. 2019).

Lähtökohtaisesti oletuksena oli, että tulokset olisivat melko lähellä toisiaan kaikissa simuloinneissa. Tämä toteutuikin hyvin ensimmäisen kahden simuloinnin kanssa ja erot jäivät pieniksi prosentin kymmenyksiksi. Yllättävästi kuitenkin (Xu ym. 2019) artikkelista otettujen parametrien kohdalla erot SSE:ssä olivat kymmeniä, jopa useita satoja prosentteja.

Taulukko 1. Tapauksen 1 tulokset. Taulukossa SSE1 tarkoittaa lähteessä ilmoitettua SSE:tä. SSE2 on laskettu SSE:n arvo. Prosentuaalinen erotus arvoissa on % sarakkeessa.

	Ohenoja 2010 Range2	Ohenoja 2010 Range1	Xu 2019 (Goa)	Xu 2019 (GWO)	Xu 2019 (SSO)	Xu 2019 (MVO)	Xu 2019 (JAYA)	Xu 2019 (JAYA- NM)
Ksii1	-0.9506	-1.1568	-1.17858	-0.86698	-0.89452	-1.12411	-1.19969	-1.19966
Ksii2	3.0842e-3	3.4243e-3	3.51e-3	2.83e-3	2.86e-3	3.35e-3	3.48e-3	3.55e-3
Ksii3	-1.8803e-4	-1.1544e-4	-12e-5	-12e-5	-12e-5	-12e-5	-14e-5	-12e-5
Ksii4	7.7524e-5	6.4161e-5	0.7e-4	0.8e-4	0.8e-4	0.7e-4	0.6e-4	0.6e-4
B	0.0329	0.0343	0.03428	0.03405	0.03147	0.03281	0.03370	0.03334
Lambda	22.9906	12.8989	14.78972	13.79630	12.94150	12.84833	15.21097	13.2287
Rc	1.0027e-4	1.4504e-4	7.3e-4	1.5e-4	4.3e-4	1.0e-4	2.2e-4	1.0e-4
SSE1	16.2746	8.4854	5.3557	5.2662	5.3250	5.2633	5.6918	5.2513
SSE2	16.2664	8.4167	30.9113	7.4765	22.0159	33.3386	12.8007	21.6038
%	-0.050385	-0.80962	477.1663	41.97144	313.4441	533.4163	104.8972	311.399

4.2.2 Tapaus 2

Tässä tapauksessa tarkoituksena oli tarkastella mallin herkkyyttä käytetyn datan suhteen, kun malliparametrit pidetään samoina. Tähän tarkasteluun valittiin käytettäväksi parametrit, joiden tulokset olivat ensimmäisen tapauksen mukaan järkevästi simuloitavissa lähdemateriaalin suhteen. Taulukossa 2 on esitetty saadut simulointitulokset ensin artikkelin (Ohenoja ym.. 2018) datalla ja sitten artikkelin (Xu ym. 2019) datalla sekä näiden välinen suhteellinen ero.

Taulukko 2. Tapauksen 2 tulokset.

Datasetti:	Parametrit, Range 1 (Ohenoja ym. 2010)	Parametrit, Range 2 (Ohenoja ym. 2010)
Datasetti1	8.4167	16.2664
Datasetti2	9.7225	14.3088
Prosentuaalinen ero	15.514394%	12.034624%

4.2.3 Tapaus 3

Kolmannessa tapauksessa valittiin simuloitaviksi virheiksi kolme malliyhtälöihin liittyvää virhettä, jotka ovat kirjallisuudessa yleisiä. Ensiksi simuloitiin yleisesti esiintyvää pyöristysvirhettä Kelvineitä käytettäessä eli desimaalin (.15) puuttumista. Toiseksi virheeksi valittiin mallinnus yhtälön R_m -termissä esiintyvän toinen potenssi, jota ei ole osassa artikkeleista. Kolmas valittu virhe oli P_{sat} -yhtälön laskeminen vaihtoehtoisella tavalla. Taulukon 3 tuloksista voidaan nähdä erojen olevan äärimmäisen pieniä kaikkien simulointitapauksien kohdalla, vain prosentin sadasosia. Myöskään polarisaatiokäyriä tarkastaessa eroja ei ole havaittavissa, mistä johtuen niitä ei ole esitetty.

Taulukko 3. Tapauksen 3 tulokset. Käytetyt parametrit on Range 2 (Ohenoja ym. 2010).

	Uusi SSE	Ero alkuperäiseen	Prosentuaalinen ero
.15	16.2824	0.0160	0.098362%
\wedge^2 (R_m termi)	16.2597	- 0.0067	0.041189%
P_{sat} (yhtälö2)	16.2780	0.0116	0.071313%

4.3 Pohdintaa simulointituloksista

Tapauksen 1 osalta on vaikeaa tarkasti sanoa mistä havaitut suuret erot SSE:n arvoissa johtuvat. Mahdollisia tulosten poikkeaman aiheuttavia tekijöitä voivat olla virheet yhtälöiden välillä ja erot käytettyjen datojen välillä. Erojen syyn selvittäminen vaatisi laajoja lisätarkasteluja, koska osassa tapauksista tulokset parantuvat ja osassa heikkenevät. Lisätarkastelu vaatisi mahdollisesti myös käytetyn materiaalin tekijän apua tai heidän käyttämän simulointi koodin saamista.

Tapauksessa 2 oletuksena oli, että käytetyn datan vaikutus ei olisi erityisen merkittävä. Simulointi tuloksien ero oli kuitenkin ensimmäisessä simuloinnissa 15,5 % suurempi ja toisessa 12 % pienempi. Käytetyllä datalla on siis merkitystä tulosten suhteen varsin merkittävästi.

Saaduista tuloksista voidaan päätellä, etteivät kaikki mallit sovi suoraan yhteen. Täytyy kuitenkin muistaa, että kirjallisuudessa esitetyt arvot eivät aina kuitenkaan ole virheettömiä. Yleisesti kirjallisuudessa tiedot on annettu aika puutteellisesti ja monesti tärkeää informaatiota, kuten käytettyä dataa, ei ole esitetty riittävän tarkasti, jotta simuloinnit olisivat toistettavissa.

Kolmannen tapauksen tarkoituksena oli tarkastella simulointitulosten herkkyyttä mallivirheidensuhteen. Kyseiset virheet ovat kirjallisuudessa yleisiä, minkä takia ne valikoituivat simuloinnin tarkastelun kohteeksi. Saaduista simulointi tuloksista voidaan päätellä, etteivät nyt tutkitut yleiset virheet vaikuta tuloksien luotettavuuteen merkittävästi.

5 YHTEENVETO

Tässä työssä tarkasteltiin aluksi vetypolttokennojen toimintaa ja käyttökohteita tyypillisimpien vetyä ja happea polttoaineena käyttävien kennojen kannalta. Tarkastelu tehtiin eri kirjallisuuslähteiden pohjalta. Työssä päästiin tulokseen, että kirjallisuuden mukaan lupaavin polttokenno tyyppi on PEMFC kenno. Kirjallisuudessa PEMFC polttokennojen paremmuutta on perusteltu muun muassa syillä alhainen toimintalämpö, ei päästöjä, alhainen toimintapaine ja korkea hyötysuhde.

Seuraavaksi työssä käsiteltiin kirjallisuuslähteiden pohjalta polttokennojärjestelmien mallintamista koko systeemin kannalta. Polttokennojärjestelmä koostuu monista osista, ei vain itse polttokennosta ja nekin täytyy mallintaa. Itse polttokennon mallintamiseen on käytössä kaksi päätapaa: puoliempiirinen ja mekanistinen.

Työn kokeellisessa osassa käytiin ensin Matlab -malli läpi. Muodostetun mallin avulla simuloitiin sitten kolmea eri tapausta, joiden avulla on tarkoitus selvittää, kuinka suuri vaikutus on erilaisten simulaatio tapojen, malliparametrien ja malliyhtälöiden mahdollisilla virheillä lopulliseen yhteenlaskettuun neliölliseen virheeseen eli SSE:n arvoon, jota voidaan käyttää työkaluna mallin parametrien määrittämisessä.

Simuloinnin lopputulokseksi odotettiin saatavaksi tuloksia, joiden mukaan käytetyllä parametrien simulaatiotavalla ja dataseteillä olisi vain vähäistä merkitystä. Kuitenkin saadut tulokset tapauksissa 1 ja 2 osoittavat selkeästi, että käytetyillä parametreilla ja datalla sekä simulointitavalla on suuri merkitys tuloksiin. Nämä viittaavat virheisiin tai puutoksiin lähdemateriaalissa. Kirjallisuudessa kuitenkin kaikkia arvoja ei ollut ilmoitettu, mikä vaikeutti huomattavasti työntekoa ja voi vaikuttaa tulosten toistettavuuteen merkittävästi.

LÄHDELUETTELO

Ganguly, S., Das, AS., Kargupta, K., Bannerjee, BD. (2012). Optimization of Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) Stack using Reduced Order Model with Integrated Space Marching and Electrolyte Concentration Inferencing. *Computer Aided Chemical Engineering*, 31. S.1010-1014.

Haghghia, MA., Shamsaieeb, M., Holaghb, SG., Chitsaza, A., Rosenc, MA. (2012). Thermodynamic, exergoeconomic, and environmental evaluation of a new multi-generation system driven by a molten carbonate fuel cell for production of cooling, heating, electricity, and freshwater. *Energy Conversion and Management*, 199.

Mo, Z., Zhu, X., Wei, L., Cao, G. (2006). Parameter optimization for a PEMFC model with a hybrid genetic algorithm. *International Journal Energy Research*, 30 (8). S.585-597.

Ohenoja, M. & Leiviskä, K. (2010). Validation of genetic algorithm results in a fuel cell model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (22). S. 12618-12625.

Ohenoja, M., Sorsa, A., Leiviskä, K. (2018). Model Structure Optimization for Fuel Cell Polarization Curves. *Computers*, 7 (4). S. 60.

Rath, R., Kumar, P., Mohanty, S., Nayak, SK. (2019). Recent advances, unsolved deficiencies, and future perspectives of hydrogen fuel cells in transportation and portable sectors. *International Journal of Energy Research*, 43 (15). S. 8931-8955.

Saebeaa, D., Chaiburib, C., Authayanunc, S. (2019). Model based evaluation of alkaline anion exchange membrane fuel cells with water management. *Chemical Engineering Journal*, 374. S.721-729.

Seo, S., Oh, S., Oh, H., Kim, M., Lee, W., Kwak, H. (2019). Thermal management for a hydrogen-fueled 1-kW PEMFC based on thermoeconomic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (45). S. 24934-24946.

Xu, S., Wang, Y., Wang, Z. (2019). Parameter estimation of proton exchange membrane fuel cells using eagle strategy based JAYA algorithm and Nelder-Mead simplex method. *Energy*, 173. S. 457-467.

Yang, Z., Dua. Q., Jiab, Z., Yangb, C., Xuanc, J., Jiao, K. (2019). A comprehensive proton exchange membrane fuel cell system model integrating various auxiliary subsystems. *Applied Energy*, 256.